

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-125181

(43)Date of publication of application : 26.09.1980

(51)Int.Cl.

C09K 3/18
// C03C 17/28

(21)Application number : 54-032378

(71)Applicant : WAKO PURE CHEM IND LTD
KOIKE KAGAKU KK

(22)Date of filing : 22.03.1979

(72)Inventor : OOTANI MICHIOHITO
TAKAHASHI KENJI
SATO SEIGO
TANAKA MIKIYAKI
MIYAGAWA TSUTOMU
YAMAGUCHI OSAMU

(54) ANTIFREEZING AGENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an antifreezing agent which forms a protective layer having excellent adhesive properties, water resistance and wind resistance on the surface of an object, obtd. by incorporating polyacrylic acid and salt thereof into a mixt. of water and specified alcohol.

CONSTITUTION: A mixt. of water and at least one alcohol selected from lower primary alcohols such as methyl alcohol or ethyl alcohol, polyhydric alcohols such as alkylene glycol and ether alcohols such as ether alcohol of ethylene glycol is blended with 0.01W10wt% of polyacrylate contg. (meth) acrylic acid of not less than 50wt%. The blend and a propellant are enclosed in a closed vessel.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-125181

⑤ Int. Cl.³
C 09 K 3/18
// C 03 C 17/28

識別記号

庁内整理番号
7229-4H
6625-4G

⑬ 公開 昭和55年(1980)9月26日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ 凍結防止剤

浦和市別所 2 の13の 3

⑯ 特 願 昭54-32378

⑰ 発 明 者 宮川力

⑱ 出 願 昭54(1979)3月22日

川越市笠幡2090番地21号

⑲ 発 明 者 大谷道仁

⑰ 発 明 者 山口修

東京都目黒区目黒 4 の14の42

狭山市青柳63番地新狭山ハイッ
26の205

⑲ 発 明 者 高橋顕二

⑱ 出 願 人 和光純薬工業株式会社

八千代市米本1359米本団地 4 の

大阪市東区道修町 3 丁目10番地

37の403

⑱ 出 願 人 小池化学株式会社

⑲ 発 明 者 佐藤征吾

東京都墨田区錦糸 3 丁目 2 番 7
号

鴻巣市栄町 3 の27

⑲ 発 明 者 田中幹晃

TITLE: Antifreeze agent contg. polyacrylic acid (salt) - for treating metal, resin
and glass surfaces as aerosol spray

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

KOIKE KAGAKU KK

WAKO PURE CHEM IND LTD

CODE

KOIKN

WAKP

PRIORITY-DATA: 1979JP-0032378 (March 22, 1979)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

JP 55125181 A

September 26, 1980

N/A

000

N/A

JP 88037151 B

July 22, 1988

N/A

000

N/A

INT-CL (IPC): C03C 17/28; C09K 3/18

ABSTRACTED-PUB-NO: JP55125181A

BASIC-ABSTRACT:

Anti-freezing agent contains polyacrylic acid or its salt. Pref. anti-freezing agent contains ≥ 1 compd. selected from monohydric alcohol, e.g. lower monohydric alcohol, polyhydric alcohol, e.g. alkylene glycol and ether alcohol e.g. ethylene glycol series ether alcohol, and opt. water. Pref. an anti-freezing agent in the spray type has propellant charged in sealed aerosol vessel.

The anti-freezing agent is used to prevent freezing of water on solid surface e.g. Fe, Cu and alloy, resin, such as synthetic resin and glass. In an example, 200 pts. methanol, 100 pts. ethylene glycol and 150 pts. propylene glycol are mixed and added 2 pts. polyacrylic acid and stirred by a mixer and added 2 pts. triethylamine to give a conc. soln. of 14000 cps. measured by Brookfield rotational viscometer at 20 rpm.

TITLE-TERMS: ANTIFREEZE AGENT CONTAIN POLYACRYLIC ACID SALT TREAT METAL RESIN
GLASS SURFACE AEROSOL SPRAY

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—125181

⑤ Int. Cl.³
C 09 K 3/18
// C 03 C 17/28

識別記号

庁内整理番号
7229—4H
6625—4G

⑬ 公開 昭和55年(1980)9月26日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ 凍結防止剤

⑯ 特 願 昭54—32378
⑯ 出 願 昭54(1979)3月22日
⑯ 発 明 者 大谷道仁
東京都目黒区目黒4の14の42
⑯ 発 明 者 高橋顕二
八千代市米本1359米本団地4の
37の403
⑯ 発 明 者 佐藤征吾
鴻巣市栄町3の27
⑯ 発 明 者 田中幹晃

浦和市別所2の13の3
⑯ 発 明 者 宮川力
川越市笠幡2090番地21号
⑯ 発 明 者 山口修
狭山市青柳63番地新狭山ハイッ
26の205
⑯ 出 願 人 和光純薬工業株式会社
大阪市東区道修町3丁目10番地
⑯ 出 願 人 小池化学株式会社
東京都墨田区錦糸3丁目2番7
号

明 細 書

1. 発明の名称

凍結防止剤

2. 特許請求の範囲

(1) ポリアクリル酸又はその塩を含有して成る凍結防止剤

(2) 低級一価アルコールなどの一価アルコール、アルキレングリコールなどの多価アルコール、エチレングリコール系エーテルアルコールなどのエーテルアルコール、のうち少なくとも1の化合物又はこれらと水とを含有する特許請求の範囲第1項記載の凍結防止剤。

(3) 噴射剤とともに密閉容器に封入してなるスプレー(エアゾール)型の特許請求の範囲第1項記載の凍結防止剤

3. 発明の詳細な説明

本発明は、鉄、銅、合金などの金属、合成樹脂

などの樹脂、ガラスなどの固体状の物体の表面(以下、固体表面という)に水分が凍結するのを防止する目的で当該表面に保護層を形成するための組成物(以下、凍結防止剤という)即ち凍結防止剤に関するものである。

従来、本発明でいう凍結防止剤に相当するようなものは無く固体表面に凍結した水分例えば霜や氷などは、アルコール主成分の氷解剤(解氷剤)を使用してこれを氷解しているが、一度氷結した氷結面(凍結面)はこれを氷解剤を使用して完全に融解させることは極めて困難なことである。

また、グリセリン、ポリエチレングリコール、エチレングリコール、低級アルコール、高級アルコール、流動パラフィン、シリコンオイル、不乾性油等の単独又はこれらを単に混合するか或はこれらの単独又は混合物と水とを混合したものを予め固体表面に塗布して凍結防止剤として使用する

ことが考えられるがこの場合はこれらの成分のうち水溶性成分は洗滌等の水分によつて流されてしまい、結果として塗布された薬剤はその組成が全く変化し又は残されておらず、凍結防止剤としての性能を発揮しない。また、水に不溶性の成分は、水より比重が軽いものが置換作用によつて固体表面上に於て水と置換し、水分が固体表面に不均一に密着し、部分的に凍結してしまふ。そうして、一旦凍結してしまふと、これは通常の除去方法では容易に除去することができない。

さらに、固体表面に塗布した成分は通常の除去方法によつては除去後も固体表面上に残留し、当該固体表面に係る固体状の物体が透明な又はこれに近い通常は板状であるもの(以下、透明固体という)であるときは、乱反射の原因となつて、その透視性を極めて悪いものとする原因となつていた。

- 3 -

約0.1～5重量%程度用い通常は必要に応じて溶媒の存在下アゾ系、過氧化物系、レドックス系などの重合開始剤の存在下に自体公知の重合方法により重合させ又は得られた重合体に塩基を加え塩とするものであり、複数個の重合可能不飽和末端基を有するポリ不飽和化合物の例をあげると例えばジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンの様な、多数の不飽和結合を有する炭化水素、ポリブタジエン及び他の非環式鎖状の脂肪族共役ジエン重合体の様な低分子量の(溶解性の)重合されたジエン類、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタアクリレート、グリセリルディー及びトリアクリレート、アルリルアクリレート、メタアルリルメタアクリレート、クロチルアクリレート、アルリルシンナメート、ジアルリルオキサレートジアルリルフタレート、モノアルリルマレエートジアルリルマレエート、ジアル

- 5 -

本発明者らは、上記欠点に鑑み鋭意研究の結果、ポリアクリル酸又はその塩を用いると上記欠点は悉く解消するのみならず、極めて優れた凍結防止剤が得られることを見出だし、本発明を完成するに至つた。

即ち、本発明は、ポリアクリル酸又はその塩を含有して成る凍結防止剤である。

本発明に係るポリアクリル酸又はその塩は、アクリル酸若しくはメタクリル酸又はこれらの混合物、及び、複数個の重合可能不飽和末端基を有するポリ不飽和化合物、又は、これらとこれらの二種の単量体と共重合し得る少なくとも一の他のモノオレフィン型不飽和単量体、とからなる架橋共重合体又はその塩であつて、アクリル酸若しくはメタクリル酸又はこれらの混合物を通常少なくとも約50重量%程度、複数個の重合可能不飽和末端基を有するポリ不飽和化合物を通常少量例えば

- 4 -

リルマロネート、ジアルリルアルリルマロネート、ディー及びトリアルリルシトラート及び他物質の様なディー及び多不飽和エステル： α - β -イソプロピリデンプロピオン酸、 α - β -(2-プロペン)プロピオン酸及び他の多不飽和酸、アクリル酸無水物、メタアクリル酸無水物及び他の多不飽和酸無水物、ジビニルエーテル、ジアルリルエーテル、~~ジアルリルエーテル~~、ジメタアルリルエーテル、ジアルリルエチレングリコールエーテル、ジアルリルジエチレングリコールエーテル、ジアルリル及びトリアルリルグリセロールエーテル、ジアルリル-1,2-プロパンジオールエーテル、ジアルリル-3-ブテン-1,2-ジオールエーテル、1-フェニル-1,2,3-プロパントリオールのジアルリル及びトリアルリルエーテル、ジアルリル-1,5-ナフタレンジメチロールエーテル、デートリー及びサトラールリル-1,4,5,8-

- 6 -

ナフタレンテトラールエーテル、エリスリトール、ペンタエリスリトール、アラビトール、イオデトール、マニトール、ソルビトール、イノシトール、ラフィノース、葡萄糖、蔗糖等を含む炭水化合物及び所謂糖アルコールの様な多価アルコールから製造された分子当り2乃至7以上のアルケニルエーテル基を含有するビニル、アリル、メタアリル及びクロチルポリエーテルの如き多不飽和エーテル、ジビニルケトン、ジアリルケトン（デ-2-プロベニルケトン）及び他の多不飽和ケトン及び半エーテル即ちアリル-β-アリルオキシプロピオネート及びアリルメタクリル酸、半エステル即ちモノアリルマレエート、トリアリルペンタエリスリトールエーテルの様な多価アルコールの部分アリルエーテル、ヘキサアリルトリメチレントリスルホンの様な硫黄含有化合物及びその他の1種以上の官能基を含有

- 7 -

ルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-第三ブチルアクリルアミド、スチレン、エチレン、イソブチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルアクリレート、エチルアクリレート、フロビルアクリレート、ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、オクチルアクリレート、メチルメタクリレート、メチルエタクリレート、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、イソプロベニルアセテート、イソプロベニルプロピオネート、イソプロベニルブチレート、ビニルベンゾエート、イソプロベニルベンゾエート、ビニルピリジン、ビニルクロライド、ビニルプロマイド、ビニリデンクロライド、ビニリガンプロマイド、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、

- 9 -

する多不飽和化合物を包含し、トリアリルホスフエート、ジアリルモノ水素ホスフエート、ジメタリルモノ水素ホスフエート、ジアリルモノメチルホスフエート、ジアリルモノフェニルホスフエート、ジアリルモノ(4-エチルフェニル)ホスフエート、ジアリルモノベンジルホスフエート、および対応するホスファイト、アリルホスフエートおよびホスファイト、トリアリルホスフエートおよびトリアリルホスファイトを包含するものであり、アクリル酸若しくはメタクリル酸又はこれらの混合物、及び、複数個の重合可能不飽和末端基を有するポリ不飽和化合物、の二種の単量体と共重合し得る少なくとも一の他のモノオレフィン型不飽和単量体の例をあげると例えばメタクリル酸、アクリル酸、クロロアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸の如きα・β-不飽和カルボン酸、アクリ

- 8 -

メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、メチルイソプロベニルケトン、ジメチルマレエート、ジエチルマレエート、ジメチルフマレート、ジエチルフマレートなどがあげられ、アクリル酸若しくはメタクリル酸またはこれらの酸の混合物と、複数個の重合可能不飽和末端基を有するポリ不飽和化合物少量（たとえば全共重合体重合を基準として約0.5ないし2.5重量%）との架橋共重合体である種々の合成樹脂が現在知られていて、たとえば米国特許第2798053号明細書にはアクリル酸またはメタクリル酸と、少なくとも4個の炭素原子および少なくとも3個のアルコール性水酸基を有する多価アルコールのビニル、アリルまたはメタリルエーテル少量との架橋共重合体が記載されており、またその特許明細書には、好ましいポリアルケニルポリエーテル単量体はポリアリルサクロースおよびポリアリルペンタエリトリッ

- 10 -

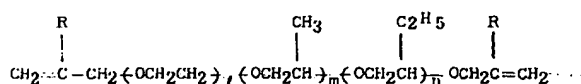
ト(サクロースまたはペンタエリトリット各分子当たり平均少なくとも約3個のアリル基を含み、かつアリル基がサクロースまたはペンタエリトリットにエーテル結合によつて結合しているものが一層好ましい)であると記載されていて、米国特許第2858281号明細書には、ジオレフィン好ましくは共役ジエンのNa-またはK重合によつて得られる重合体状の、かつベンゼンに溶解する生成物である架橋剤モノマーを含むアクリル酸共重合体が記載されていて、上記重合体状架橋剤モノマーは鎖中に非常に多くの1・2構造を含み、すなわち、アクリル酸と共重合し得る複数個のCH₂-側鎖を含み、米国特許第2958679号明細書にはアクリル酸と、ポリアリルまたはポリメタリルトリメチレントリスルホンとの架橋共重合体が記載されていて、米国特許第2985631号明細書にはアクリル酸と、ポリビニル、ポリアリ

ルまたはポリメタリルシランもしくは対応する不飽和化合物(好ましくはテトラアリルまたはテトラビニルシランもしくは不飽和化合物が好ましい)との共重合体が記載されている。

本発明に係るポリアクリル酸又はその塩は好ましくはオレフィン系不飽和カルボン酸を架橋剤を使用して重合させることにより又は得られた重合体と塩基とから容易に得ることができるが、その例をあげると前記の例のほか公知のポリアクリル酸好ましくは特公昭53-5711に記載のポリアクリル酸などがあげられる。即ち、本発明に係るポリアクリル酸又はその塩は、公知の方法に従い、好ましくは、オレフィン系不飽和カルボン酸であつて、少なくともひとつの活性な炭素-炭素間オレフィン系二重結合及び少なくともひとつのカルボキシ基を含む、換言すれば、該オレフィン系二重結合が単量体分子中のカルボキシ基に

- 11 -

対し α ・ β 位に存在するか、又は末端メチレン基として存在する、重合し易い酸例えば、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、クロロアクリル酸、シアノアクリル酸、 α -フエニルアクリル酸、 α -ベンジルアクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ソルビン酸及びその他のオレフィン系不飽和カルボン酸なる群から選ばれた1種又は2種以上の混合物を、架橋剤として一般式



(式中Rは水素またはメチル基を示し、 l 、 m 、 n は0 < $l+m+n$ ≤ 500を満足する数を示す。但し、Rが水素を示しかつ $n=0$ の場合に限り、 $l+m=1$ を満足する数を除く。)

で示される化合物を使用して、通常は溶媒及びアゾ系、過酸化系、レドックス系などの重合開始

- 12 -

剤の存在下に、例えば30℃～90℃で重合させることにより又は得られた重合体に塩基例えば水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム等の無機塩基やトリエタノールアミン、ドデシルアミン、トリエチルアミン等の有機塩基などを加えることにより容易に得ることができる。

本発明の凍結防止剤を得るためには、ポリアクリル酸又はその塩と自体公知の不凍液例えばグリセリン、ポリエチレングリコール、エチレングリコール、低級アルコール、高級アルコール、脂肪パラフィン、シリコンオイル、不乾性油等の有機化合物の単独又は単なる混合物か或は場合によつてはこれらと水との混合物とを混合すればよい。これらポリアクリル酸又はその塩と混合する不凍液としては、低級一価アルコールなどの一価アルコール、アルキレングリコールなどの多価アル

コール、エチレングリコール系エーテルアルコールなどのエーテルアルコール、のうち少なくとも1の化合物を含有し場合によつてはこれらと水を含有させたものが好ましい。なお、ポリアクリル酸又はその塩の含有料は、通常、全体の0.01～10重量％程度である。

一価アルコールはメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールなどの炭素数1乃至5の一価アルコールなどの低一価アルコールなどであり、アルキレングリコールはエチレングリコール、プロピレングリコールなどの1,2-グリコール、トリメチレングリコール、ト-ブチレングリコール、2-メチル-2,4-ペンタジオールなどの1,3-グリコール、テトラメチレングリコール、γ-ペンチレングリコール、1,4-ヘキサジオールなどの1,4-グリコール、ペンタメチレングリコールなどの1,

5-グリコールなどのアルキレングリコールなどであり、その他の多価アルコールとしてはグリセリン、1,2,3-ブタントリオール、1,2,3-ペンタントリオールなどのモノアルキルグリセリン、2-メチル-2,3,4-ブタントリオールなどのジアルキルグリセリンなどのアルキルグリセリンなどの三価アルコール、エリトリット、トレイット、ペンタエリトリットなどの四価アルコール、サアドニット、アラビット、キシリットなどの五価アルコール、アリット、タリット、ソルビット、マンニット、イジット、ズルシットなどの六価アルコール、ヘブチット、オクテット、ノニット、デシットなどであり、エーテルアルコールとしてはエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのエチレングリコールモノアルキルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエー

- 15 -

テル、ジエチレングリコールモノエチルアルコールなどのジエチレングリコールモノアルキルエーテル、トリエチレングリコール、などのエチレングリコール系エーテルアルコール、グリセリン-1-メチルエーテル、グリセリン-2-メチルエーテル、グリセリン-1-エチルエーテル、グリセリン-1-プロピルエーテル、グリセリン-1-イソアミルエーテル、グリセリン-1,2-ジメチルエーテル、グリセリン-1,3-ジメチルエーテル、グリセリン-1,3-ジエチルエーテル、グリセリン-1-エチル-2-プロピルエーテル、1,2-メチレングリセリン、1,3-メチレングリセリンなどのメチレングリセリン、1,2-エチリデングリセリン、1,3-エチリデングリセリンなどのエチリデングリセリン、1,2-イソプロピリデングリセリン、1,3-イソプロピリデングリセリンなどのイソプロピリデングリセリン、1,2-ベンジリデングリセリン、1,3-ベンジリデングリセリンなどのベンジリデングリセリンな

- 17 -

- 16 -

どのグリセリンアセタール及びケタールなどのグリセリン系エーテルアルコールなどである。

ポリアクリル酸は、通常、その塩として使用され、必要に応じてそのPHを調整して使用されるが、塩となし又はPHを調整するために使用する塩基性化合物を例示すると、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの水酸化アルカリ金属、アンモニア、ヒドラジンなどの塩基性無機化合物、モノメチルアミン、モノエチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、n-ジブチルアミン、n-トリブチルアミン、イソブチルアミン、ジイソブチルアミン、第二ブチルアミン、n-アミルアミン、ジアミルアミン、トリアミルアミン、第二アミルアミン、第二ヘキシルアミン、2-エチルブチルアミン、n-ヘブチルアミン、2

- 533 -

- 18 -

エチレンジアミン
 ーエチルヘキシルアミン、ジオクチルアミン、ブ
 ロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、テト
 ラエチレンペンタミン、アニリン、モノメチルア
 ニリン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、
 N-モノ- α -ブチルアニリン、N,N-ジ- α -
 ブチルアニリン、N-モノアミルアニリン、p-
 第三アミルアニリン、N,N-ジアミルアニリン、
 N,N-ジ第三アミルアニリン、O-トルイジン、
 O-クロルアニリン、シクロヘキシルアミン、ジ
 シクロヘキシルアミン、ジエチルベンジルアミン
ジエタノールアミン
 、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン
 、エチルモノエタノールアミン、 α -ブチルモノ
 エタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、
 ジエチルエタノールアミン、エチルジエタノール
 アミン、 α -ブチルジエタノールアミン、ジ- α -
 ブチルエタノールアミン、トリイソプロパノ
 ールアミン、イソプロパノールアミン、モルフォリ

- 19 -

(2)保護物の凍結防止効果は極めて低温であつても効果的に保持される。即ち、氷点下10℃以下の自然条件に於ても霜や氷などの水分は固体表面に凍結しない。又、保護膜の平滑性もよい。

(3)保護膜は、必要に応じてこれを固体表面から通常の除去方法によつて容易に除去することができ、透明固体の表面を保護するときは、除去後の透明固体の透視性も極めてよく、乱反射も生じない。

(4)人体に対する安全性が高い。

(5)凍結防止の目的で保護の対象となる固体表面は、特に制限されず、広汎であり、極めて応用範囲の広いものである。即ち、当該固体はその種類を問はず、金属、ガラス、樹脂などいずれのものでもよい。

(6)本発明の凍結防止剤は、その応用面や利用面についても鉄道、航空、船舶関係などにとどまら

ず、N-メチルモルフォリン、N-エチルモルフォリン、フェニルモルフォリン、オキサゾリジン、N-メチルオキサゾリジン、ピリジン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、2,4-ールチジン、2,6-ールチジン、キノリン、イソキノリンなどの塩基性有機化合物などである。なお、PHは必要に応じて酸性、中性又はアルカリ性の任意のPHに調整される。

本発明の凍結防止剤は、次に述べるとおり、凍結防止剤として極めて優れたものである。

(1)凍結防止のための保護膜を、通常は膜状のものとして、容易に形成させることができ、この形成された膜状の保護膜(以下、保護膜という)は長時間均一に保持される。即ち、保護膜の厚さや組成の変化は事実上無いといつてよく、固体表面を垂直としたときの流れや曇れも無い。又、耐水性や耐風性もよく、固体表面との密着性もよい。

- 20 -

ず、ホテル、家庭用品などにも応用或は利用でき、極めて広汎な分野に於て有用である。

(7)本発明の凍結防止剤は、これを乗物例えば列車、航空機、船舶、自動車等の視界を確保するための透明固体例えば自動車のフロントガラス等を使用する場合は、特に優れた効果を發揮する。即ち、例えば、本発明の凍結防止剤を乗用車等のフロントガラスに予め塗布しておく、冬期又は降雪期、夜間に長時間野外駐車しても、夜視等の大気中の水分がフロントガラス面上に凍結することはないし、これを通常の除去方法例えばワイパー作動によつて容易に除去することができるばかりでなく、除去したあとのフロントガラス上の薬剤の残留もないので透視性がよく、対向車のライト等を受けても乱反射せず、フロントガラスの視界が極めて良好に確保され、ドライバーは安全に運転をすることができる。

本発明の、凍結防止剤を用いて固体表面に保護層を形成させるためには、通常は、当該凍結防止剤を固体表面に塗布する。

本発明の凍結防止剤は、噴射剤とともに密封容器に封入スプレー（エアゾール）型のものでして使用するのが好ましい。本発明の凍結防止剤は冬の使用や野外での使用が多い場合、すばやく、短時間、凍結防止の効果を与える、均一な塗布が要求される。しかるに、本発明の凍結防止剤を与える組成物は、フロントガラスなどの固体表面上には、ハケ塗り、布塗り、垂らし塗り等の塗布法があるも、均一塗布が容易ではないばかりでなく、塗布用具の用意さらにはその管理が必要となる。

ここに、本発明の凍結防止剤をエアゾール化することにより、上記の欠点をすべて解消し、誰でも、手軽に、均一な、塗布が可能になる。よつて

- 23 -

0部、プロピレングリコール150部を混合溶解し、ポリアクリル酸樹脂（ハイビスワコー103和光化学工業製）2部を加えホモミキサー（特殊機械工業製）で充分攪拌後トリエチルアミン2部を加えて均一で濃稠な原液を得た。得られた原液のブルックフィールド回転粘度計20 rpmで求めた粘度は14000cpsであつた。

実施例 2.

実施例 1.と同様にエタノール100部エチレングリコール200部ヘキシレングリコール150部の均一溶液にハイビスワコー105 1部を加えラウリルアミン3部で中和し粘度6900cpsの濃稠原液を得た。

実施例 3.

実施例 1.と同様にエタノール150部及びエチレングリコール、ジエチレングリコール、ヘキシレングリコール各100部の均一溶液にカーボボ

、エアゾールのための諸条件である、分解、ゴムパッキン、樹脂パーツの検射を加え、さらに、使用噴射剤を選定することにより、安定性のあるエアゾール状態を完成させた。

なお、本発明の凍結防止剤はそのまま氷解剤（解氷剤）又は油膜除去剤として用いても極めて優れた効果を奏するものである。即ち、これらの用途に本発明の凍結防止剤を使用する場合は、固体表面の油分例えば氷解剤に含有される有機化合物（例えばアルコール系溶剤など）等の除去性に於て極めて優れこれを事実上完全に除去することができるので、例えば透明固体の表面に氷結した水分を氷解するために用いるときは、除去後の透明固体の透視性も極めてよく、乱反射も生じない。

以下に実施例を示す。

実施例 1.

メタノール200部、エチレングリコール10

- 24 -

部934（米田グツドリツ社製ポリアクリル酸樹脂）3部を加えモルホリン3部で中和し粘度7300cpsの濃稠原液を得た。

実施例 4.

実施例 1.と同様にメタノール、エタノール、プロピレングリコール各150部にカーボボール940 2部を加えモルホリン2部で中和し粘度12500cpsの濃稠原液を得た。

実施例 5.

実施例 1.と同様にメタノール250部エチレングリコール50部ヘキシレングリコール100部水50部にハイビスワコー105 4.5部を加えホモミキサーで充分攪拌後10%水酸化ナトリウム溶液18部を加えて中和しpH7.5粘度9800cpsの濃稠原液を得た。

実施例 6.

実施例 1.と同様にエタノール200部、プロピ

レングリコール 50 部 ジエチレングリコール 50 部、ヘキシレングリコール 50 部及び水 100 部にハイビスワコー 104 3 部を加えトリエチルアミン 3.5 部で中和し pH 7.8 粘度 7200 cps の凝樹原液を得た。

実施例 7.

実施例 1.と同様にエタノール 100 部、エチレングリコール 50 部プロピレングリコール 30 部ジエチレングリコール 120 部、2-メチル-2,3,4-ブタントリオール 50 部及び水 100 部にハイビスワコー 103 4.5 部を加えトリエタノールアミン 7 部で中和し pH 8.3 粘度 11500 cps の凝樹原液を得た。

実施例 8.

実施例 1.~7.で得られた凝樹原液をエアゾール缶に充填した後常法により各種噴射剤を充填してエアゾール組成液を調製した。これを自動車のフ

ロントガラスに噴射塗布し夜間寒命下(最低気温氷点下 12℃)屋外に放置して塗布液の造膜性ガラス面での塗膜保持性凍結(着霜)防止効果、拭き取り性及び拭き取り後のガラスの透視性を比較したその結果を表 1 に示す。

表 1

| No. | 原 液 | | 噴 射 剤 | | 造膜性 | 塗膜保持性 | 凍結防止効果 | 拭取性 | 透視性 |
|-----|-----------|-----|----------|-----|-----|-------|--------|-----|-----|
| | 種 類 | 充填量 | 種 類 | 充填量 | | | | | |
| 1 | 実施例 1.の原液 | 60部 | フロンガス | 40部 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 |
| 2 | " 2. " | 60 | " | 40 | " | " | " | " | " |
| 3 | " 3. " | 60 | " | 40 | " | " | " | " | " |
| 4 | " 4. " | 60 | ジノチルヘキサン | 40 | " | " | " | " | " |
| 5 | " 5. " | 60 | " | 40 | " | " | " | " | " |
| 6 | " 6. " | 60 | " | 40 | " | " | " | " | " |
| 7 | " 1. " | 80 | 炭酸ガス | 20 | " | " | " | " | " |
| 8 | " 2. " | 80 | " | 20 | " | " | " | " | " |
| 9 | " 3. " | 55 | 液化石油ガス | 45 | " | " | " | " | " |
| 10 | " 4. " | 55 | " | 45 | " | " | " | " | " |

- 27 -

本凍結防止剤を塗布した部分は原液が均一に塗布され一夜放置後も塗膜を形成しており、霜の付着(氷結)は全く認められなかった。拭き取り性も良好で拭き取り後のフロントガラスの透視性も良好であつた。本凍結防止剤を塗布しなかつた部分は一面に霜が付着しワイパーでの拭き取りはもちろん、プラスチック片でのかき落しも困難であつた。

なお、「ハイビスワコー」は和光純薬工業(株)の登録商標である。

比較例

メタノール 20.0 部、エチレングリコール 10 部、プロピレングリコール 150 部からなる均一溶液 60 部をエアゾール缶に充填した後常法によりフロンガス 40 部を充填してエアゾール組成液を調製し実施例 8.と同様に自動車のフロントガラスに塗布して凍結防止効果を調べたが、一夜放

- 28 -

置後本組成を塗布しなかつた部分と同様一面に霜が付着しワイパーでの拭き取りはもちろんプラスチック片でのかき落しも困難であつた。

特許出願人 小池化学株式会社

特許出願人 和光純薬工業株式会社